

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001 年 11 月 22 日 (22.11.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/88010 A1

(51) 国際特許分類: C08G 18/10,  
C08L 75/04, C09K 3/10, C09D 5/34

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/03121

(22) 国際出願日: 2000 年 5 月 16 日 (16.05.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): サンスタ  
ー技研株式会社 (SUNSTAR GIKEN KABUSHIKI  
KAISHA) [JP/JP]; 〒569-0806 大阪府高槻市明田町7  
番1号 Osaka (JP). ユニサンスター ビービー (UNI-  
SUNSTAR B.V.) [NL/NL]; NL-1077ZX アムステルダ  
ムアトリウム1エッチジー, ストラウインスキーラー  
ン3019 Amsterdam (NL).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中山賢太

(NAKAYAMA, Kenta) [JP/JP]; 〒569-0011 大阪府高  
槻市道鶴町5-5-1-907 Osaka (JP). 大野 仁 (OHNO,  
Hitoshi) [JP/JP]; 〒536-0014 大阪府大阪市城東区喝  
野西3-6-1-509 Osaka (JP). 南堀考志 (MINAMIHORI,  
Takashi) [JP/JP]; 〒569-1044 大阪府高槻市土土室  
3-15-108-203 Osaka (JP).

(74) 代理人: 青山 葆, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.); 〒  
540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMP  
ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): CA, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE,  
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HYBRID THERMOSETTING MATERIAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: ハイブリッド系熱硬化性材料組成物

(57) Abstract: A hybrid thermosetting material composition useful as, e.g., an automotive body sealer in automotive body assembly lines; and a method of preventing the foaming occurring during sealing in the assembly lines. The composition is characterized by comprising: a plastisol material comprising thermoplastic resin particles and a plasticizer; a blocked urethane prepolymer obtained by blocking the free isocyanate groups of an isocyanate-terminated urethane prepolymer; and a hardener therefor. The method of foaming prevention is characterized by comprising applying the hybrid thermosetting material composition, subsequently heating the coating to cause the plastisol material to gel during heating from 60 to 100°C, and then further heating it to 100°C or higher to thermally cure the blocked urethane prepolymer.

[続葉有]

WO 01/88010 A1



---

(57) 要約:

本発明は、たとえば自動車の車体組立ラインのボディシーラーとして有用なハイブリッド系熱硬化性材料組成物と該組立ラインにおけるシーリング施工の発泡防止法を提供する。

本発明のハイブリッド系熱硬化性材料組成物は、熱可塑性樹脂粒子と可塑剤からなるプラスチゾル材料と、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基をブロック化したブロック化ウレタンプレポリマーとその硬化剤からなる熱硬化性材料を配合したことを特徴とし；本発明の発泡防止法は、該ハイブリッド系熱硬化性材料組成物を塗布した後、60℃から100℃の温度上昇までにプラスチゾル材料をゲル化せしめ、次いで100℃以上の温度上昇によって、ブロック化ウレタンプレポリマーを熱硬化させることを特徴とする。

明 細 書ハイブリッド系熱硬化性材料組成物技術分野

- 6       本発明はハイブリッド系熱硬化性材料組成物、更に詳しくは、60℃から100℃の温度上昇までにゲル化するプラスチック材料と100℃以上の温度で熱硬化する材料を配合したハイブリッド組成物であって、たとえば自動車の車体組立ラインのボディシーラーとして有用で、特に従来の一液型熱硬化性ポリウレタン系シーラーを用いた場合の未硬化吸湿後の加熱硬化時の発泡を防止することを目的とした、自動車のシーラーやコーティング材に好適なハイブリッド系熱硬化性材料組成物、並びに該ハイブリッド系熱硬化性材料組成物を用いる、特に該組成物の焼付硬化時においてその吸湿発泡を未然に防止できる、自動車の組立ラインにおけるシーリング施工の発泡防止法に関する。
- 10

背景技術

- 15       自動車の組立ラインにおけるシーリング施工は、プレス成形した鋼板を点溶接などの部分溶接で組み立てる際の気密、水密を保持するために行なわれ、通常、接合部や間隙部にボディシーラーが塗布されている。

- かかるボディシーラーとして従来より、ポリ塩化ビニル（PVC）粉末を可塑剤に分散して成るPVCプラスチックが多用され、該PVCプラスチックは、90～200℃の熱によってPVC粉末が可塑剤を吸収、相互に融合して固化、ゲル化し見掛け上硬化する。しかし、主成分がPVCのため、熱、光などによって分解され易く、その分解時に塩化水素を発生し、下地鋼板に錆、腐食をもたらす易いという欠点があった。
- 20

- そこで、かかるPVCプラスチックの代替として、一液型熱硬化性ポリウレタン系シーラーが使用されつつあり、通常、100℃以上の温度で熱硬化するようになっている。しかし、実際のシーリング施工のラインでは、シーラーの塗布後加熱などで徐々に温度上昇されるが、硬化温度に達するまでの未硬化の状態では、空気中の水分（湿分）を吸収（吸湿）するため、温度上昇の途中、たとえば70℃付近から吸湿した水分の気化によって徐々に発泡が開始し、そして100℃
- 25

以上の硬化時に達すると、発泡が急激に起り易くなり、シーラー本来の気密、水密保持が成しえなかったり、あるいは外観不良の不具合を招く結果となる。この発泡の事態は、ラインの停止時（作業者の休憩による一時中断あるいは休日停止もしくは連休などの長期停止）には吸湿量がより蓄積され、ますます酷くなる。

## 5 発明の開示

本発明者らは、かかる一液型熱硬化性ポリウレタン系シーラーの発泡の問題を解決すべく鋭意検討を進めたところ、熱可塑性樹脂粒子を含有するプラスチゾル材料と、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物の反応で得られる末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーのブロック体を含有する熱硬化性材料とを配合しておけば、上記ラインの加熱段階で、60℃から100℃の温度上昇までにプラスチゾル材料がゲル化を起す結果、水分気化による発泡を抑えることができ、次いで100℃以上の温度上昇によって、上記ブロック体の熱硬化が進行することから、発泡を防止した所望のシーリング硬化物が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は、熱可塑性樹脂粒子と可塑剤からなるプラスチゾル材料と、末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基をブロック化したブロック化ウレタンプレポリマーとその硬化剤からなる熱硬化性材料を配合したことを特徴とするハイブリッド系熱硬化性材料組成物；並びに該ハイブリッド系熱硬化性材料組成物を塗布した後、60℃から100℃の温度上昇までにプラスチゾル材料をゲル化せしめ、次いで100℃以上の温度上昇によって、ブロック化ウレタンプレポリマーを熱硬化させることを特徴とする自動車の組立ラインにおけるシーリング施工の発泡防止法を提供するものである。

本発明における熱可塑性樹脂粒子としては、100℃未満の温度でゲル化しうるものであればいずれであってもよく、たとえばアクリル酸アルキルエステル（アルキルとしてメチル、エチル、ブチル、2-エチルヘキシルなど）もしくはメタクリル酸アルキルエステル（アルキルとしてメチル、エチル、ブチル、ラウリル、ステアリルなど）の重合体もしくは他のアクリル系モノマーとの共重合体を含むアクリル樹脂；MBS樹脂（メタクリル酸メチル／ブタジエン／スチレン）；アイオノマー樹脂；AAS樹脂（アクリロニトリル／スチレン／特殊ゴ

ム) ; AES樹脂 (アクリロニトリル/EPDM/スチレン) ; AS樹脂 (アクリロニトリル/スチレン) ; ABS樹脂 (アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン) ; その他ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂等の樹脂粒子が挙げられ、これらの群から選ばれる1種または2種以上の、通常、一次粒子のおよび/または一次粒子が凝集した二次粒子の粒径0.1~100 $\mu$ mの樹脂粒子が使用されてよい。特にアクリル樹脂粒子が好ましい。

本発明における可塑剤としては、たとえばジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート、ジノニルフタレート、ジイソノニルフタレート、ジイソデシルフタレート、ジウンデシルフタレート、ジヘプチルフタレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなどのフタル酸エステル; ジオクチルアジペート、ジデシルアジペート、ジオクチルセバケートなどの脂肪族二塩基酸エステル; ポリオキシエチレングリコールジベンゾエート、ポリオキシプロピレングリコールジベンゾエートなどのポリグリコール安息香酸エステル; トリブチルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル; アルキル置換ジフェニル、アルキル置換ターフェニル、部分水添アルキルターフェニル、芳香族系プロセスオイル、パインオイルなどの炭化水素類が挙げられ、これらの群から選ばれる1種または2種以上の混合物を、上記熱可塑性樹脂粒子の種類に応じて適宜選択して使用すればよい。なお、アクリル樹脂粒子を用いる場合の可塑剤としては、上記のフタル酸エステル、特にジイソノニルフタレートが好適である。

上記熱可塑性樹脂粒子と可塑剤の重量比は通常、100/50~50/100となるように選定すればよい。

本発明におけるブロック化ウレタンプレポリマーは、以下の手順に従って製造することができる。

i) 先ず、ポリオールと過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、末端イソシアネート基(NCO)含有ウレタンプレポリマーを得る。

上記ポリオールとしては、たとえばポリオキシアルキレンポリオール(PPG)、ポリエーテルポリオール変性体、ポリテトラメチレンエーテルグリコールを含むポリエーテルポリオール; 縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール、ポリカーボネートジオールを含むポリエステルポリオー

ル；その他ポリブタジエン系ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール等が挙げられる。

上記ポリイソシアネート化合物としては、たとえばトリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、2, 4, 4'-または2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 3-シクロペンタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサレンジイソシアネート (HDI)、1, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 3-シクロヘキサレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、4, 4'-  
10 -メチレンビス (シクロヘキシルイソシアネート)、メチル2, 4-シクロヘキサレンジイソシアネート、メチル2, 6-シクロヘキサレンジイソシアネート、1, 4-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、1, 3-ビス (イソシアネートメチル) シクロヘキサン、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI)、クルードMDI、2, 4-または2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-トリレンジイソシアネート、ジアジンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-または1, 4-キシリレンジイソシアネート、 $\omega$ ,  $\omega'$ -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン等が挙げられる。

ii) 次に、末端NCO含有ウレタンプレポリマーを適当なブロック剤と反応させて (通常、前者のNCO 1モル当り、0.9~1.5当量のブロック剤を反応)、遊離のNCOをブロック化することにより、目的のブロック化ウレタンプレポリマーを得る。

上記ブロック剤としては、たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、イソブタノールなどのアルコール；フェノール、クレゾール、キシレノール、p-ニトロフェノール、アルキルフェノールなどのフェノール類；マロン酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン化合物；アセトアミド、アクリルアミド、アセトアニリドなどの酸アミド類；コハク

酸イミド、マレイン酸イミドなどの酸イミド；2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類；2-ピロリドン、 $\epsilon$ -カプロラクタムなどのラクタム類；アセトキシム、メチルエチルケトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトアルドキシムなどのケトンまたはアルデヒドのオキシム類；その他エチレンイミン、重亜硫酸塩等が挙げられる。

本発明における上記ブロック化ウレタンプレポリマーの硬化剤としては、分子中にNCOと反応しうる官能基（ $\text{NH}_2$ 、 $\text{NH}$ 、 $\text{OH}$ など）を2個以上有する化合物が使用されてよく、たとえばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレンテトラミン、ポリオキシプロピレンアミンなどの脂肪族ポリアミン； $m$ -キシリレンジアミン、ヘキサメチレンテトラミン、イソホロンジアミンなどの芳香族もしくは脂環族ポリアミン；トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -トリ（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -トリ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ -（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ -（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}''$ -ペンタ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -トリ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレントリアミン、 $\text{N}$ -（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ジエチレンジトリアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}''$ 、 $\text{N}'''$ -ヘキサ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）トリエチレンテトラミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ヘキサメチレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）ヘキサメチレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）- $m$ -キシリレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ -ジ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）- $m$ -キシリレンジアミン、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{N}'$ 、 $\text{N}'$ -テトラ（ $\beta$ -ヒドロキシプロピル）イソ

ホロンジアミン、N, N, N' -トリ ( $\beta$ -ヒドロキシプロピル) イソホロンジアミンなどのポリアミン付加体; アジピン酸ジヒドラジド、セバチン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、1, 3-ビス (ヒドラジノカルボエチル) -5-イソプロピルヒダントイン、エイコサン二酸ジヒドラジド、ハイドロキノンジグリコール酸ジヒドラジド、レゾルシノールジグリコール酸ジヒドラジド、4, 4'-エチリデンビスフェノールジグリコール酸ジヒドラジドなどのジヒドラジド化合物; ジシアンジアミド; 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン; イミダゾール、2-n-ヘプタンデシルイミダゾールなどのイミダゾール化合物; メラミン; ベンゾグアナミン; N, N'-ジアルキル尿素化合物; N, N'-ジアルキルチオ尿素化合物; ジアミノジフェニルメタン、ジアミノビフェニル、ジアミノフェニール、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、ドデカンジアミン、デカンジアミン、オクタンジアミン、テトラデカンジアミン、ヘキサデカンジアミン、ヒドラジド系ポリアミンなどの常温固形ポリアミン; 3, 9-ビス (3-アミノプロピル) -2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5. 5] ウンデカン系化合物; エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、ジグリセリンなどのポリヒドロキシ化合物等が挙げられ、これらの群から選ばれる1種または2種以上の混合物を使用する。使用量は通常、ブロック化ウレタンプレポリマーのNCOに対し1. 0~3. 0当量となるように選定すればよい。

本発明に係るハイブリッド系熱硬化性材料組成物は、上記所定割合の熱可塑性樹脂粒子と可塑剤からなるプラスチック材料と、ブロック化ウレタンプレポリマーとその硬化剤からなる熱硬化性材料を配合し、これらを一括混合した系で構成される。この場合、熱可塑性樹脂粒子とブロック化ウレタンプレポリマーの重量比は通常、20/1~1/20、好ましくは15/1~1/2、より好ましくは10/1~1/2となるように選定すればよい。熱可塑性樹脂粒子の量が、上記の上限値を越えると、低温柔軟性が損なわれ、下地に対する接着性が低下し、また上記の下限値を下回ると、100℃以下の温度でのゲル化が損なわれる傾向に



ある。

さらに必要に応じて、充填剤〔カオリン、クレー、炭酸カルシウム（重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム等）、炭酸マグネシウム、酸化チタン、焼石コウ、硫酸バリウム、亜鉛華、ケイ酸、マイカ粉、アスベスト、タルク、ベントナイト、シリカ、ガラス粉、ベンガラ、カーボンブラック、グラファイト粉、アルミナ、シラスバルーン、セラミックバルーン、ガラスバルーン、プラスチックバルーン、金属粉など〕、吸湿剤（酸化カルシウム、モレキュラーシーブスなど）、揺変性賦与剤（有機ベントナイト、フュームドシリカ、ステアリン酸アルミニウム、金属石ケン類、ヒマシ油誘導体など）、安定剤〔2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 2-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）〕、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケルなど〕、硬化促進剤（ジブチル錫ジラウレート、オクチル酸鉛、オクチル酸ビスマスなど）、溶剤（ナフサ、パラフィンなどの高沸点炭化水素系溶剤）等を適宜選択して添加してもよい。

このようにして得られるハイブリッド系熱硬化性材料組成物を、たとえば自動車の組立ラインにおけるシーリング施工に用いるには、所定の接合部や間隙部に塗布した後、60℃から100℃の温度上昇までに組成物中のプラスチック材料がゲル化して増粘し、硬化する。これによって水分気化による発泡を抑えることができ、次いで100℃以上に温度上昇すれば、ブロック化ウレタンプレポリマーのブロック剤の熱解離によって遊離のNCOが生成し、これに硬化剤が反応して熱硬化が進行することから、従来の発泡を防止できると共にボディシーラーとしての本来の気密、水密保持を万全とすることができ、外観上も良好な仕上り表面とすることができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

次に実施例および比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。

実施例1および比較例1, 2

（1）ブロック化ウレタンプレポリマーの製造

ポリエーテルトリオール（旭硝子（株）製「EL-3030」、分子量300

0）100部（重量部、以下同様）とMDI 27.8部をジブチル錫ジラウレー

ト触媒 0.008 部の存在下、80℃×5 時間で反応させて、末端 NCO 含有ウレタンプレポリマーを得た後、これにメチルエチルケトオキシム 6.5 部を加え、50℃で 5 時間反応させ、赤外分光分析器にて NCO の消失を確認してブロック化ウレタンプレポリマーを得る。

## 5 (2) ボディシーラーの調製

下記表 1 に示す重量部数の各成分を、減圧下で混練してボディシーラーを得る。

## (3) 性能試験 (結果は表 1 に併記)

10 i) 各ボディシーラーの試料を粘弾性測定解析装置 (DVE-V4、FTレオスペクトラー) にて、20℃から 120℃へ 10 分で昇温した場合に、ゲル化開始温度 (℃) と G 弾性率 (dyn/cm<sup>2</sup>, 70℃) を測定する (なお、ゲル化開始温度は、粘度が上昇し始めた温度として読み取る)。

ii) 各試料を厚み 1 mm に塗布し、30℃、80%RH で 2 日間放置してから、それぞれの硬化温度で焼付け、そのときの硬化物外観の発泡有無を目視判定する。

表 1

	実施例 1	比較例	
		1	2
アクリル樹脂粒子 (注 1)	10	—	—
PVC 粉末 (注 2)	—	20	—
可塑剤 (ジイソニルフタレート)	30	30	30
(1) のブロック化ウレタンプレポリマー	10	—	20
ポリオキシプロピレンアミン (注 3)	1	—	—
含窒素ポリオール (注 4)	—	—	2
充填剤 (炭酸カルシウム)	47	46	46
吸湿剤 (酸化カルシウム)	2	2	2
金属石ケン	—	2	—
i) ゲル化開始温度 (℃)	60	60	100
G 弾性率 (dyn/cm <sup>2</sup> , 70℃)	1.01E+05	1.65E+05	2.12E+04
ii) 発泡有無	無	無	有

15 表 1 中、

注 1) ゼオン化成 (株) 製「F345」

注 2) 鐘淵化学工業 (株) 製「PSH180」

注 3) 大都産業 (株) 製「ジェファーミン T-403」

注 4) 三洋化成 (株) 製「NP400」

産業上の利用の可能性

本発明のハイブリッド系熱硬化性材料組成物は、主に自動車の組立ラインで用いる発泡のないボディシーラーとして有用である。さらに、自動車のアンダーコートやその他金属材料等のコーティング材として使用することができる。

請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂粒子と可塑剤からなるプラスチック材料と、  
末端イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基をブ  
ロック化したブロック化ウレタンプレポリマーとその硬化剤からなる熱硬化性材  
料

を配合したことを特徴とするハイブリッド系熱硬化性材料組成物。

2. 熱可塑性樹脂粒子と可塑剤の重量比が $100/50 \sim 50/100$ で、熱  
可塑性樹脂粒子とブロック化ウレタンプレポリマーの重量比が $20/1 \sim 1/20$   
である請求の範囲1に記載のハイブリッド系熱硬化性材料組成物。

3. 請求の範囲1に記載のプラスチック材料と熱硬化性材料を配合したハイブ  
リッド系熱硬化性材料組成物を塗布した後、 $60^{\circ}\text{C}$ から $100^{\circ}\text{C}$ の温度上昇まで  
にプラスチック材料をゲル化せしめ、次いで $100^{\circ}\text{C}$ 以上の温度上昇によって、  
ブロック化ウレタンプレポリマーを熱硬化させることを特徴とする自動車の組立  
ラインにおけるシーリング施工の発泡防止法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03121

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04, C09K3/10, C09D5/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04-75/12, C09K3/10, C09D5/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5155154 A (Dr.Alois Stankiewicz GmbH), 13 October, 1992 (13.10.92), Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-3
X	JP 59-78279 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 07 May, 1984 (07.05.84), Claims (Family: none)	1-3
X	JP 59-120651 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 July, 1984 (12.07.84), Claims (Family: none)	1-3
X	JP 2-86641 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 27 March, 1990 (27.03.90), Claims (Family: none)	1-3
X	JP 55-118948 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 12 September, 1980 (12.09.80), Claims (Family: none)	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
07 August, 2000 (07.08.00)Date of mailing of the international search report  
15 August, 2000 (15.08.00)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/03121

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-31412 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims (Family: none)	1-3
X	JP 10-168266 A (Kyoueisha Chem. Co., Ltd.), 23 June, 1998 (23.06.98), Claims (Family: none)	1-3

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04, C09K3/10, C09D5/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08G18/10, C08L75/04-75/12, C09K3/10, C09D5/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI.

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 5155154, A (Dr. Alois Stankiewicz GmbH) Oct. 13, 1992 (13. 10. 92) Claims & JP, 61-130319, A & DE, 3442646, A	1-3
X	JP, 59-78279, A (三洋化成工業株式会社) 7. 5月. 1984 (07. 05. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 08. 00

国際調査報告の発送日

15.08.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 健史

4J

8933

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 59-120651, A (三洋化成工業株式会社) 12. 7月. 1984 (12. 07. 84) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
X	JP, 2-86641, A (三洋化成工業株式会社) 27. 3月. 1990 (27. 03. 90) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
X	JP, 55-118948, A (三洋化成工業株式会社) 12. 9月. 1980 (12. 09. 80) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
X	JP, 9-31412, A (三洋化成工業株式会社) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
X	JP, 10-168266, A (共栄社化学株式会社) 23. 6月. 1998 (23. 06. 98) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3